

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**
11 **DE 3907820 A1**

51 Int. Cl. 4:
G03F 7/10
G 03 F 7/08
C 08 L 41/00
C 08 F 2/50

21 Aktenzeichen: P 39 07 820.5
22 Anmeldetag: 10. 3. 89
43 Offenlegungstag: 21. 9. 89

Behördenzeichnung

DE 3907820 A1

30 Unionspriorität: 32 33 31
11.03.88 JP P 57792/88

71 Anmelder:
Fuji Photo Film Co., Ltd., Minami-ashigara,
Kanagawa, JP

74 Vertreter:
Grünecker, A., Dipl.-Ing.; Kinkeldey, H., Dipl.-Ing.
Dr.-Ing.; Stockmair, W., Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Ae.E. Cal
Tech; Schumann, K., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Jakob,
P., Dipl.-Ing.; Bezold, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Meister, W., Dipl.-Ing.; Hilgers, H., Dipl.-Ing.;
Meyer-Plath, H., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Ehnold, A.,
Dipl.-Ing.; Schuster, T., Dipl.-Phys.; Goldbach, K.,
Dipl.-Ing.Dr.-Ing.; Aufenanger, M., Dipl.-Ing.,
Pat.-Anwälte, 8000 München

72 Erfinder:
Aoshima, Keitaro, Shizuoka, JP

54 Lichtempfindliche Zusammensetzung

Die Erfindung betrifft eine lichtempfindliche Zusammen-
setzung, die wenigstens eine wasserunlösliche und in wäß-
rigem alkalischem Wasser lösliche Polymerverbindung mit
-SO₂NH-Gruppen und wenigstens eine negativ arbeitende
lichtempfindliche Verbindung umfaßt. Die lichtempfindliche
Zusammensetzung weist ausgezeichnete Beschichtungseig-
enschaften und Entwickelbarkeit bezüglich sowohl eines
wäßrigen alkalischen Entwicklers, der organische Substan-
zen enthält, und eines, der im wesentlichen frei davon ist,
auf. Die Zusammensetzung kann zur Herstellung einer vor-
sensibilisierten Platte zur Verwendung bei der Herstellung
von lithographischen Druckplatten, Leiterplatten, Photo-
masken oder dgl. verwendet werden und ermöglicht es, eine
lithographische Druckplatte mit hoher Druckhaltbarkeit zu
erhalten.

DE 3907820 A1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine lichtempfindliche Zusammensetzung, die zur Herstellung einer vorsensibilisierten Platte zur Verwendung bei der Herstellung von lithographischen Druckplatten (nachstehend als "vorsensibilisierte Platte(n)" bezeichnet), Leiterplatten, Photomasken oder dgl. geeignet ist, insbesondere eine lichtempfindliche Zusammensetzung, die eine negativ arbeitende lichtempfindliche Verbindung und eine Polymerverbindung mit ausgezeichneter Abriebbeständigkeit und hoher Löslichkeit in einer wäßrigen alkalischen Lösung umfaßt.

Die meisten lichtempfindlichen Verbindungen, die in negativ arbeitenden lichtempfindlichen Zusammensetzungen verwendet werden, sind Diazoniumverbindungen, und üblicherweise werden Diazoharze, wie ein Kondensat von p-Diazodiphenylamin und Formaldehyd, verwendet.

Die lichtempfindliche Zusammensetzung zur Herstellung von lichtempfindlichen Schichten für vorsensibilisierte Platten können in zwei Gruppen eingeteilt werden, von denen die eine lediglich Diazoharze, mit anderen Worten solche, die frei von Bindemitteln sind, wie in der US-PS 27 14 066 offenbart, und die andere sowohl Diazoharze und Bindemittel, wie in der JP-OS 50-30604 offenbart, umfaßt. Seit kurzem umfassen die meisten lichtempfindlichen Schichten von vorsensibilisierten Platten Diazoniumverbindungen und Polymere, die als Bindemittel dienen, um der Platte eine hohe Druckhaltbarkeit zu verleihen.

Als eine solche lichtempfindliche Schicht sind sogenannte Alkali-entwickelbare bekannt, deren unbelichteter Teil entfernt (oder entwickelt) wird mit einem wäßrigen alkalischen Entwickler, wie in der JP-OS 50-30604 offenbart, und sogenannte Lösungsmittel-entwickelbare, deren unbelichteter Teil entfernt (oder entwickelt) wird mit einem Entwickler vom organischen Lösungsmitteltyp. Die ersteren sind jedoch bezüglich ihrer Betriebssicherheit und der Gesundheit der Betreiber von größerem Interesse. Solche Entwicklungsarten der lichtempfindlichen Schicht werden hauptsächlich in Abhängigkeit von den Eigenschaften des verwendeten Bindemittels bestimmt. Als Verfahren, um die Bindemittel alkalilöslich zu machen, sind ein Verfahren, das in der JP-OS 50-30604 offenbart ist, bei dem carboxylgruppenhaltige Monomere copolymerisiert werden, um solch ein Bindemittel zu erhalten, und ein Verfahren, das in der US-PS 28 61 058 beschrieben ist, bei dem Hydroxylgruppen von Polyvinylalkohol mit einem cyclischen Säureanhydrid, wie Phthalsäureanhydrid, umgesetzt werden, um Carboxylgruppen in die erhaltenen Polymere einzuführen, bekannt. Die erhaltenen Polymere zeigen jedoch geringe Abriebbeständigkeit aufgrund ihrer strukturellen Nachteile. Deshalb werden nur lithographische Druckplatten mit geringer Abriebbeständigkeit aus solchen vorsensibilisierten Platten, deren lichtempfindliche Schicht diese Art von Bindemitteln enthält, erhalten. Andererseits bildet Polyvinylacetal einen festen Film, und der Film zeigt gute Abriebbeständigkeit. Ein solches Bindemittel stellt jedoch nur vorsensibilisierte Druckplatten vom organischen Lösungsmittel entwickelbaren Typ zur Verfügung.

Es wurden viele Versuche unternommen, eine photopolymerisierbare Zusammensetzung zu verwenden, um eine lichtempfindliche, bildbildende Schicht einer negativ arbeitenden vorsensibilisierten Platte zu erhalten. Beispiele dafür sind basische Zusammensetzungen, die aus einem Polymer als Bindemittel, einem Monomer und Photopolymerisationsinitiator zusammengesetzt sind, wie in der JP-PS 46-32714 offenbart; Zusammensetzungen, deren Härtungswirksamkeit durch Einführung von ungesättigten Doppelbindungen in ein Bindemittelpolymer verbessert wird, wie in der JP-PS 49-34041 beschrieben; und Zusammensetzungen, worin ein neuer Photopolymerisationsinitiator verwendet wird, wie in den JP-PS 48-38403 und 53-27605 und der GB-PS 13 88 492 beschrieben, und einige dieser Zusammensetzungen wurden in der Praxis verwendet. Die Empfindlichkeit dieser bekannten lichtempfindlichen Zusammensetzungen wird jedoch sehr stark von der Oberflächentemperatur der vorsensibilisierten Platte während der bildweisen Belichtung beeinflusst, und sie erfahren eine starke polymerisationsinhibierende Wirkung aufgrund der Gegenwart von Sauerstoff während der bildweisen Belichtung.

Andererseits schließen Beispiele für wäßrige alkalische Entwicklungszusammensetzungen (Entwickler) zur Verwendung bei der Entwicklung solcher negativ arbeitender vorsensibilisierten Platten eine Entwicklerzusammensetzung, zusammengesetzt aus Benzylalkohol, einem anionischen, oberflächenaktiven Mittel und einem alkalischen Mittel, wie in der JP-OS 51-77401 offenbart; eine wäßrige Lösung, enthaltend Benzylalkohol, ein anionisches oberflächenaktives Mittel und ein wasserlöslicher Sulfit, wie in der JP-OS 53-44202 offenbart; eine Entwicklerzusammensetzung, die aus einem organischen Lösungsmittel mit einer Wasserlöslichkeit von 10 Gew.-% bei üblicher Temperatur, einem alkalischen Mittel und Wasser zusammengesetzt ist, wie in der JP-OS 55-155355 offenbart, ein.

Diese Entwicklerzusammensetzungen umfassen alle organische Substanzen, wie organische Lösungsmittel und/oder oberflächenaktive Mittel und weisen eine Vielzahl von Nachteilen, wie nachstehend angegeben, auf. So sind diese organischen Lösungsmittel toxisch und ergeben einen schlechten Geruch, und es besteht die Gefahr eines Feuers, und die Abfallflüssigkeit muß den strengen Erfordernissen des BOD genügen. Außerdem führt ihre Verwendung zu hohen Kosten. Die oberflächenaktiven Mittel bewirken ein Schäumen während der Entwicklung. Es ist deshalb wünschenswert, Entwickler zu verwenden, die im wesentlichen frei von solchen organischen Substanzen als Lösungsmittel und oberflächenaktive Mittel sind.

Andererseits schließen Beispiele für Entwicklerzusammensetzungen, die im wesentlichen frei von organischen Substanzen sind, solche ein, wie sie in der JP-OS 59-84241 offenbart sind. Diese Entwicklerzusammensetzungen werden jedoch hauptsächlich zur Entwicklung von positiv arbeitenden vorsensibilisierten Platten, umfassend o-Naphthochinondiazidverbindungen als lichtempfindliche Verbindungen, verwendet, und wenn sie zur Entwicklung der vorstehend genannten, negativ arbeitenden, vorsensibilisierten Platten verwendet werden, werden verschiedene Nachteile beobachtet, die beispielsweise darin bestehen, daß die vorsensibilisierten Platten mit einem darauf verbleibenden Film entwickelt werden und daß die unbelichteten Bereiche eine Gelbfärbung verursachen, was nicht zu einer geeigneten Entwickelbarkeit führt.

Der Ausdruck "im wesentlichen frei von organischen Substanzen", wie er hier verwendet wird, bedeutet, daß

die Zusammensetzung nicht mehr als 3 Gew.-% solcher organischen Substanzen im Hinblick auf die vorstehende Sicherheit, vorzugsweise nicht mehr als 1 Gew.-%, umfaßt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine lichtempfindliche Zusammensetzung zur Verfügung zu stellen, die ein Polymer als Bindemittel mit hoher Abriebbeständigkeit umfaßt und die eine lithographische Druckplatte mit hoher Druckhaltbarkeit ergibt.

Weitere Aufgabe der vorliegenden ist es, eine lichtempfindliche Zusammensetzung zur Verfügung zu stellen, worin die Polymerverbindung, die als Bindemittel verwendet wird, eine ausgezeichnete Löslichkeit in einer wäßrigen alkalischen Lösung besitzt, eine geeignete Entwickelbarkeit zeigt, wenn sie mit einem wäßrigen alkalischen Entwickler, der organischen Substanzen, wie organische Lösungsmittel und/oder oberflächenaktive Mittel, enthält, nach Belichtung entwickelt wird und die gleichzeitig eine geeignete Entwickelbarkeit zeigt, wenn sie mit einem wäßrigen alkalischen Entwickler, der im wesentlichen frei von solchen organischen Substanzen ist, nach Belichtung entwickelt wird.

Es wurden verschiedene Untersuchungen durchgeführt, und es wurde nun gefunden, daß diese Aufgaben auf wirksame Weise gelöst werden können, indem ein spezifisches Polymer, das in einer wäßrigen alkalischen Lösung löslich ist, als Bindemittel verwendet wird.

Die vorliegende Erfindung betrifft eine lichtempfindliche Zusammensetzung, die wenigstens ein wasserunlösliches, jedoch in einer alkalischen wäßrigen Lösung lösliches Polymer mit $-\text{SO}_2\text{NH}$ -Gruppen und wenigstens eine negativ arbeitende lichtempfindliche Verbindung umfaßt.

Die lichtempfindlichen Verbindungen, die in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung verwendet werden können, können aus der Gruppe, bestehend aus (i) negativ arbeitenden Diazoniumverbindungen; (ii) einer Kombination aus einem polymerisierbaren Monomer und einem Photopolymerisationsinitiator und (iii) einer Kombination aus einer negativ arbeitenden Diazoniumverbindung, einem polymerisierbaren Monomer und einem Photopolymerisationsinitiator, gewählt werden.

Die Polymere mit $-\text{SO}_2\text{NH}$ -Gruppen, die erfindungsgemäß verwendet werden, und andere Komponenten der Zusammensetzung und Verfahren zur Herstellung und Verwendung der lichtempfindlichen Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung werden nachstehend näher beschrieben.

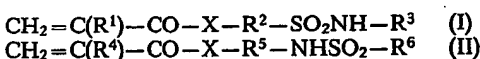
(1) Polymerverbindungen mit $-\text{SO}_2\text{NH}$ -Gruppen

Die wasserunlöslichen, jedoch in einer wäßrigen alkalischen Lösung löslichen Polymerverbindungen $-\text{SO}_2\text{NH}$ -Gruppen sind vorzugsweise solche mit $-\text{SO}_2\text{NH}$ -Gruppen in der Hauptkette oder in ihren Seitenketten und besonders bevorzugt solche mit $-\text{SO}_2\text{NH}$ -Gruppen in ihren Seitenketten.

Die $-\text{SO}_2\text{NH}-$ -Gruppe bedeutet eine Sulfonylaminogruppe mit nur einem Wasserstoffatom am Stickstoffatom und umfaßt nicht solche mit zwei Wasserstoffatomen am Stickstoffatom.

Solche Polymerverbindungen, die vorzugsweise erfindungsgemäß verwendet werden, können durch Polymerisieren von Verbindungen mit niedrigem Molekulargewicht mit wenigstens einer $-\text{SO}_2\text{NH}$ -Gruppe im Molekül und wenigstens einer polymerisierbaren ungesättigten Bindung in einem geeigneten Lösungsmittel in Gegenwart eines bekannten Polymerisationsinitiators hergestellt werden.

Beispiele für solche Verbindungen mit niedrigem Molekulargewicht, die erfindungsgemäß geeignet sind, sind solche der folgenden allgemeinen Formeln (I) und (II):



In den Formeln (I) und (II) bedeutet X ein Sauerstoffatom oder eine $-\text{NH}$ -Gruppe; R^1 und R^4 bedeuten jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe; R^2 und R^5 bedeuten jeweils ein Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, ein Cycloalkyl mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, ein Aryl mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen oder ein Aralkyl mit 7 bis 14 Kohlenstoffatomen, die alle durch $\text{C}_1 - \text{C}_6$ -Alkoxy, $\text{C}_1 - \text{C}_6$ -Alkanoyl, $\text{C}_1 - \text{C}_6$ -Alkanoyloxy, $\text{C}_1 - \text{C}_6$ -Alkoxy-carbonyl, N-Alkylcarbamoyl (wobei der Alkylrest 1 bis 6 Kohlenstoffatome besitzt), ein Halogen oder Cyano, oder $\text{C}_1 - \text{C}_6$ -Alkyl im Falle von Arylen oder Aralkylen, substituiert sein können; R^3 und R^6 bedeuten jeweils eine Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkyl-, eine Aryl- oder eine Aralkylgruppe, die durch $\text{C}_1 - \text{C}_6$ -Alkoxy, $\text{C}_1 - \text{C}_6$ -Alkanoyl, $\text{C}_1 - \text{C}_6$ -Alkanoyloxy, $\text{C}_1 - \text{C}_6$ -Alkoxy-carbonyl, N-Alkylcarbamoyl (wobei der Alkylrest 1 bis 6 Kohlenstoffatome besitzt), ein Halogen oder Cyano, oder $\text{C}_1 - \text{C}_6$ -Alkyl im Falle von Aryl oder Aralkyl, substituiert sein können.

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formeln (I) und (II) sind solche, worin R^2 und R^5 jeweils ein Alkyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen oder ein Cycloalkyl mit 5 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine Phenyl- oder Naphthylengruppe, die jeweils durch $\text{C}_1 - \text{C}_6$ -Alkyl, $\text{C}_1 - \text{C}_6$ -Alkoxy oder ein Halogenatom substituiert sein kann, bedeuten, und R^3 und R^6 jeweils eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine Cycloalkylgruppe oder eine Phenyl- oder Naphthylgruppe, die die vorstehend genannten Substituenten besitzen kann, bedeuten.

Spezifische Beispiele für Monomere mit niedrigem Molekulargewicht schließen Methacrylamide, wie N-(o-Methylaminosulfonylphenyl)methacrylamid, N-(m-Methylaminosulfonylphenyl)methacrylamid, N-(p-Methylaminosulfonylphenyl)methacrylamid, N-(o-Ethylaminosulfonylphenyl)methacrylamid, N-(m-Ethylaminosulfonylphenyl)methacrylamid, N-(p-Ethylaminosulfonylphenyl)methacrylamid, N-(o-n-Propylaminosulfonylphenyl)methacrylamid, N-(m-n-Propylaminosulfonylphenyl)methacrylamid, N-(p-n-Propylaminosulfonylphenyl)methacrylamid, N-(o-i-Propylaminosulfonylphenyl)methacrylamid, N-(m-i-Propylaminosulfonylphenyl)methacrylamid, N-(p-i-Propylaminosulfonylphenyl)methacrylamid, N-(o-n-Butylaminosulfonylphenyl)methacrylamid, N-(m-n-Butylaminosulfonylphenyl)methacrylamid,

N-(p-n-Butylaminosulfonylphenyl)methacrylamid, N-(o-i-Butylaminosulfonylphenyl)methacrylamid,
 N-(m-i-Butylaminosulfonylphenyl)methacrylamid, N-(p-i-Butylaminosulfonylphenyl)methacrylamid,
 N-(o-sec-Butylaminosulfonylphenyl)methacrylamid, N-(m-sec-Butylaminosulfonylphenyl)methacrylamid,
 N-(p-sec-Butylaminosulfonylphenyl)methacrylamid, N-(o-t-Butylaminosulfonylphenyl)methacrylamid,
 5 N-(m-t-Butylaminosulfonylphenyl)methacrylamid, N-(p-t-Butylaminosulfonylphenyl)methacrylamid,
 N-(p-Hydroxyethylaminosulfonylphenyl)methacrylamid, N-(o-Phenylaminosulfonylphenyl)methacrylamid,
 N-(m-Phenylaminosulfonylphenyl)methacrylamid, N-(p-Phenylaminosulfonylphenyl)methacrylamid,
 N-(o-(α -Naphthylaminosulfonyl)phenyl)methacrylamid, N-(m-(α -Naphthylaminosulfonyl)phenyl)methacrylamid,
 N-(p-(α -Naphthylaminosulfonyl)phenyl)methacrylamid, N-(o-(β -Naphthylaminosulfonyl)phenyl)methacrylamid,
 10 N-(m-(β -Naphthylaminosulfonyl)phenyl)methacrylamid, N-(p-(β -Naphthylaminosulfonyl)phenyl)methacrylamid,
 N-(1-(3-Methylaminosulfonyl)naphthyl)methacrylamid, N-(1-(3-Ethylaminosulfonyl)naphthyl)methacrylamid,
 N-(o-Methylsulfonylaminophenyl)methacrylamid, N-(m-Methylsulfonylaminophenyl)methacrylamid,
 N-(p-Methylsulfonylaminophenyl)methacrylamid, N-(o-Ethylsulfonylaminophenyl)methacrylamid,
 N-(m-Ethylsulfonylaminophenyl)methacrylamid, N-(p-Ethylsulfonylaminophenyl)methacrylamid,
 15 N-(o-Phenylsulfonylaminophenyl)methacrylamid, N-(m-Phenylsulfonylaminophenyl)methacrylamid,
 N-(p-Phenylsulfonylaminophenyl)methacrylamid, N-(o-(p-Methylphenylsulfonylamino)phenyl)methacrylamid,
 N-(m-(p-Methylphenylsulfonylamino)phenyl)methacrylamid,
 N-(p-(p-Methylphenylsulfonylamino)phenyl)methacrylamid,
 N-(p-(α -Naphthylsulfonylamino)phenyl)methacrylamid, N-(p-(β -Naphthylsulfonylamino)-phenyl)methacrylamid,
 20 N-(2-Methylsulfonylaminoethyl)methacrylamid, N-(2-Ethylsulfonylaminoethyl)methacrylamid,
 N-(2-Phenylsulfonylaminoethyl)methacrylamid, N-(2-(p-Methylphenylsulfonylamino)ethyl)methacrylamid,
 N-(2-(α -Naphthylsulfonylamino)ethyl)methacrylamid und N-(2-(β -Naphthylsulfonylamino)ethyl)methacrylamid;
 Acrylamide, enthaltend die gleichen Substituenten wie die Methacrylamide;
 Methacrylate, wie
 25 o-Methylaminosulfonylphenylmethacrylat, m-Methylaminosulfonylphenylmethacrylat,
 p-Methylaminosulfonylphenylmethacrylat, o-Ethylaminosulfonylphenylmethacrylat,
 m-Ethylaminosulfonylphenylmethacrylat, p-Ethylaminosulfonylphenylmethacrylat,
 o-n-Propylaminosulfonylphenylmethacrylat, m-n-Propylaminosulfonylphenylmethacrylat,
 p-n-Propylaminosulfonylphenylmethacrylat, o-i-Propylaminosulfonylphenylmethacrylat,
 30 m-i-Propylaminosulfonylphenylmethacrylat, p-i-Propylaminosulfonylphenylmethacrylat,
 o-n-Butylaminosulfonylphenylmethacrylat, m-n-Butylaminosulfonylphenylmethacrylat,
 p-n-Butylaminosulfonylphenylmethacrylat, o-i-Butylaminosulfonylphenylmethacrylat,
 m-i-Butylaminosulfonylphenylmethacrylat, p-i-Butylaminosulfonylphenylmethacrylat,
 m-sec-Butylaminosulfonylphenylmethacrylat, p-sec-Butylaminosulfonylphenylmethacrylat,
 35 m-t-Butylaminosulfonylphenylmethacrylat, p-t-Butylaminosulfonylphenylmethacrylat,
 o-Phenylaminosulfonylphenylmethacrylat, m-Phenylaminosulfonylphenylmethacrylat,
 p-Phenylaminosulfonylphenylmethacrylat, m-(α -Naphthylaminosulfonyl)phenylmethacrylat,
 p-(α -Naphthylaminosulfonyl)phenylmethacrylat, m-(β -Naphthylaminosulfonyl)phenylmethacrylat,
 p-(β -Naphthylaminosulfonyl)phenylmethacrylat, 1-(3-Methylaminosulfonyl)-naphthylmethacrylat,
 40 1-(3-Ethylaminosulfonyl)naphthylmethacrylat, o-Methylsulfonylaminophenylmethacrylat,
 m-Methylsulfonylaminophenylmethacrylat, p-Methylsulfonylaminophenylmethacrylat,
 o-Ethylsulfonylaminophenylmethacrylat, m-Ethylsulfonylaminophenylmethacrylat,
 p-Ethylsulfonylaminophenylmethacrylat, o-Phenylsulfonylaminophenylmethacrylat,
 m-Phenylsulfonylaminophenylmethacrylat, p-Phenylsulfonylaminophenylmethacrylat,
 45 o-(p-Methylphenylsulfonylamino)phenylmethacrylat, m-(p-Methylphenylsulfonylamino)phenylmethacrylat,
 p-(p-Methylphenylsulfonylamino)phenylmethacrylat, p-(α -Naphthylsulfonylamino)phenylmethacrylat,
 p-(β -Naphthylsulfonylamino)phenylmethacrylat, 2-Methylsulfonylaminoethylmethacrylat,
 2-Ethylsulfonylaminoethylmethacrylat, 2-Phenylsulfonylaminoethylmethacrylat,
 2-(p-Methylphenylsulfonylamino)ethylmethacrylat, 2-(α -Naphthylsulfonylamino)ethylmethacrylat und
 50 2-(β -Naphthylsulfonylamino)ethylmethacrylat;
 und Acrylate, wie solche mit den gleichen Substituenten wie für die Methacrylate, ein.

Die Polymerverbindungen mit wenigstens einer $-\text{SO}_2\text{NH}-$ Gruppe, die erfindungsgemäß geeignet sind, können Homopolymere einer Verbindung mit niedrigem Molekulargewicht mit wenigstens einer $-\text{SO}_2\text{NH}-$ Gruppe und wenigstens einer polymerisierbaren ungesättigten Bindung in dem Molekül oder Copolymere davon, jedoch vorzugsweise Copolymere einer solchen Verbindung mit niedrigem Molekulargewicht und wenigstens einer
 55 Verbindung mit niedrigem Molekulargewicht mit wenigstens einer polymerisierbaren ungesättigten Bindung und frei von $-\text{SO}_2\text{NH}-$ Gruppen, sein.

Beispiele für solche Verbindungen mit niedrigem Molekulargewicht mit wenigstens einer polymerisierbaren ungesättigten Verbindung und frei von $-\text{SO}_2\text{NH}-$ Gruppen schließen Verbindungen mit einer polymerisierbaren ungesättigten Bindung, wie solche aus der Gruppe, bestehend aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylaten, Acrylamiden, Methacrylaten, Methacrylamiden, Allylverbindungen, Vinylether, Vinylester, Styrole und Crotonate ein. Insbesondere können als Acrylate Alkyl (mit vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatomen)-acrylate, beispielsweise Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Butylacrylat, Amylacrylat, Ethylhexylacrylat, Octylacrylat, t-Octylacrylat, Chlorethylacrylat, Allylacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, 2,2-Dimethylhydroxypropylacrylat, 5-Hydroxypentylacrylat, Trimethylolpropanmonoacrylat, Pentaerythritmonoacrylat, Glycidylacrylat, Benzylacrylat, Methoxybenzylacrylat, Furfurylacrylat und Tetrahydrofurfurylacrylat, und Arylacrylate, beispielsweise Phenylacrylat; Methacrylate, wie Alkyl (mit vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatomen)-methacrylate, beispielsweise Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, Amylmethacrylat, Hex-
 65

ylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Benzylmethacrylat, Chlorbenzylmethacrylat, Octylmethacrylat, Allylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 4-Hydroxybutylmethacrylat, 5-Hydroxypentylmethacrylat, 2,2-Dimethyl-3-hydroxypropylmethacrylat, Trimethylolpropanmonomethacrylat, Pentaerythritmonomethacrylat, Glycidylmethacrylat, Furfurylmethacrylat und Tetrahydrofurfurylmethacrylat; und Arylmethacrylate, beispielsweise Phenylmethacrylat, Cresylmethacrylat und Naphthylmethacrylat; Acrylamide, wie Acrylamid, N-Alkylacrylamide (deren Alkylgruppe 1 bis 10 Kohlenstoffatome besitzt, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, t-Butyl, Heptyl, Octyl, Cyclohexyl, Hydroxyethyl und Benzyl), N-Arylacrylamide (Beispiele für die Arylgruppe schließen Phenyl, Toly, Nitrophenyl, Naphthyl und Hydroxyphenyl ein), N,N-Dialkylacrylamide (Beispiele für die Alkylgruppe sind solche mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Methyl, Ethyl, Butyl, Isobutyl, Ethylhexyl und Cyclohexyl), N,N-Diarylacrylamide (Beispiele für die Arylgruppen schließen eine Phenylgruppe ein), N-Methyl-N-phenylacrylamid, N-Hydroxyethyl-N-methylacrylamid, N-(2-Acetamido)-ethyl-N-acetylacrylamid, N-(Phenylsulfonyl)-acrylamid und N-(p-Methylphenylsulfonyl)acrylamid; Methacrylamide, wie Methacrylamid, N-Alkylmethacrylamide (Beispiele für die Alkylgruppe sind solche mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Ethyl, t-Butyl, Ethylhexyl, Hydroxyethyl und Cyclohexyl), N-Arylmethacrylamide (Beispiele für die Arylgruppe schließen eine Phenylgruppe ein), N,N-Dialkylmethacrylamide (Beispiele für die Alkylgruppe schließen Ethyl, Propyl und Butyl ein), N,N-Diarylmethacrylamide (Beispiele für die Arylgruppe schließen eine Phenylgruppe ein), N-Hydroxyethyl-N-methylmethacrylamid, N-Methyl-N-phenylmethacrylamid, N-Ethyl-N-phenylmethacrylamid, N-(Phenylsulfonyl)methacrylamid und N-(p-Methylphenylsulfonyl)methacrylamid; Allylverbindungen, wie Allylester, beispielsweise Allylacetat, Allylcaproat, Allylcaprylat, Allylalat, Allylpalmitat, Allylstearat, Allylbenzoat, Allylacetacetat und Allyllactat, und Aryloxyethanole; Vinylether, wie Alkylvinylether, beispielsweise Hexylvinylether, Octylvinylether, Decylvinylether, Ethylhexylvinylether, Methoxyethylvinylether, Ethoxyethylvinylether, Chlorethylvinylether, 1-Methyl-2,2-Dimethylpropylvinylether, 2-Ethylbutylvinylether, Hydroxyethylvinylether, Diethylenglykolvinylother, Dimethylaminoethylvinylether, Diethylaminoethylvinylether, Butylaminoethylvinylether, Benzylvinylether und Tetrahydrofurfurylvinylother, Vinylarylether, beispielsweise Vinylphenylether, Vinyltolylether, Vinylchlorphenylether, Vinyl-2,4-dichlorphenylether, Vinylnaphthylether und Vinylanthranylester; als Vinylester Vinylbutyrat, Vinylisobutytrat, Vinyltrimethylacetat, Vinyl-diethylacetat, Vinylpivalat, Vinylcaproat, Vinylchloracetat, Vinyl-dichloracetat, Vinylmethoxyacetat, Vinylbutoxyacetat, Vinylphenylacetat, Vinylacetoacetat, Vinyl-lactat, Vinyl- β -phenylbutylat, Vinylcyclohexylcarboxylat, Vinylbenzoat, Vinylsalicylat, Vinylchlorbenzoat, Vinyltetrachlorbenzoat und Vinylnaphthoat; Styrole, wie Styrol, Alkylstyrol, beispielsweise Methylstyrol, Dimethylstyrol, Trimethylstyrol, Ethylstyrol, Diethylstyrol, Isopropylstyrol, Butylstyrol, Hexylstyrol, Cyclohexylstyrol, Decylstyrol, Benzylstyrol, Chlormethylstyrol, Trifluormethylstyrol, Ethoxymethylstyrol und Acetoxymethylstyrol; Alkoxystyrole, beispielsweise Methoxystyrol, 4-Methoxy-3-methylstyrol und Dimethoxystyrol; Halogenstyrole, beispielsweise Chlorstyrol, Dichlorstyrol, Trichlorstyrol, Tetrachlorstyrol, Pentachlorstyrol, Bromstyrol, Dibromstyrol, Jodstyrol, Fluorstyrol, Trifluorstyrol, 2-Brom-4-trifluormethylstyrol und 4-Fluor-3-trifluormethylstyrol; Crotonate, wie Alkylcrotonate, beispielsweise Butylcrotonat, Hexylcrotonat und Glycerinmonocrotonat; Dialkylitaconate, wie Dimethylitaconat, Diethylitaconat und Dibutylitaconat; Dialkylmaleate oder Fumarate, wie Dimethylmaleat und Dibutylfumarat; und Acrylonitril und Methacrylonitril genannt werden.

Unter diesen Verbindungen mit polymerisierbaren ungesättigten Bindungen werden vorzugsweise Methacrylate, Acrylate, Methacrylamide, Acrylamide, Acrylonitril, Methacrylonitril, Methacrylsäure und Acrylsäure verwendet.

Die Copolymere von Verbindungen mit niedrigem Molekulargewicht mit wenigstens einer $-\text{SO}_2\text{NH}-$ Gruppe und mindestens einer polymerisierbaren ungesättigten Bindung und wenigstens einer Verbindung mit einer polymerisierbaren ungesättigten Bindung, wie sie vorstehend genannt wurde, können Blockcopolymere, zufallsverteilte Copolymere oder Pfropfcopolymere sein.

Die wiederkehrenden Einheiten mit einer $-\text{SO}_2\text{NH}-$ Gruppe liegen in den Copolymeren vorzugsweise in einer Menge von nicht weniger als 5 Mol-%, besonders bevorzugt von 10 bis 90 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der in dem Copolymer vorliegenden wiederkehrenden Einheiten, vor.

Diese Polymerverbindungen können in Gegenwart eines Lösungsmittels, wie Ethylendichlorid, Cyclohexanon, Methyläthylketon, Aceton, Methanol, Ethanol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, 2-Methoxyethylacetat, 1-Methoxy-2-propanol, 1-Methoxy-2-propylacetat, N,N-Dimethylformamid, Toluol, Ethylacetat, Methyl-lactat und Ethyl-lactat, hergestellt werden. Diese Lösungsmittel können allein oder in Kombination verwendet werden.

Das durchschnittliche Molekulargewicht der Polymerverbindungen, die erfindungsgemäß verwendet werden, beträgt vorzugsweise nicht weniger als 2000 und besonders bevorzugt 5000 bis 300 000. In der vorliegenden Erfindung können diese Polymerverbindungen allein oder in Kombination verwendet werden. Die Menge der Polymerverbindung, die in die erfindungsgemäße lichtempfindliche Zusammensetzung eingearbeitet wird, liegt im allgemeinen bei etwa 5 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise bei etwa 10 bis 85 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

(2) Negativ arbeitende Diazoniumverbindungen

Beispiele für solche negativ arbeitenden Diazoniumverbindungen sind Diazoniumverbindungen, wie sie in der US-PS 38 67 147 und der US-PS 26 32 703 offenbart sind, und besonders bevorzugt sind Diazoharze, wie Kondensate eines aromatischen Diazoniumsalzes und beispielsweise einer aktiven carbonylgruppenhaltigen Verbindung, wie Formaldehyd. Beispiele für bevorzugte Diazoharze sind Hexafluorphosphat, Tetrafluorphosphat und ein Phosphat eines Kondensats von p-Diazodiphenylamin und Formaldehyd oder Acetaldehyd. Weiterhin schließen bevorzugte Beispiele Sulfonate, wie p-Toluolsulfonat, Dodecylbenzolsulfonat und 2-Methoxy-4-hydroxy-5-benzoylbenzolsulfonat, Phosphinate, wie Benzolphosphinat, Salze mit hydroxylgruppenhaltigen,

organischen Verbindungen, wie ein Salz mit 2,4-Dihydroxybenzophenon, und organische Carboxylate eines Kondensats von p-Diazodiphenylamin und Formaldehyd, wie in der US-PS 33 00 309 offenbart, ein. Weiterhin können Harze, die durch Kondensation von 3-Methoxy-4-Diazodiphenylamin mit 4,4'-Bismethoxymethyldiphenylether und anschließende Umwandlung in ein Mesitylensulfonatsalz erhalten wurden, wie in der JP-OS 58-27141 (kanadisches Patent 11 72 492) offenbart, ebenfalls verwendet werden.

Die Menge dieser Diazoniumverbindungen, die in die lichtempfindliche Zusammensetzung eingearbeitet wird, liegt im allgemeinen bei 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise bei 3 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung. Diese Diazoniumverbindungen können gegebenenfalls in Kombination verwendet werden.

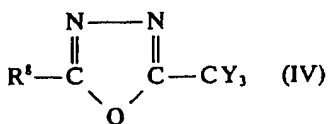
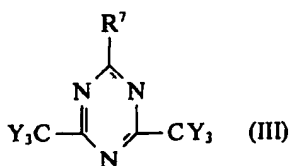
(3) Polymerisierbare Monomer/Photopolymerisationsinitiatoren

Monomere, die der erfindungsgemäßen lichtempfindlichen Zusammensetzung zugegeben werden können, sind Monomere oder Oligomere mit wenigstens einer, vorzugsweise wenigstens zwei additionspolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Gruppen, einem Siedepunkt (bei üblichem Druck) von nicht weniger als 100° C und einem Molekulargewicht von nicht mehr als 10 000. Beispiele für solche Monomere oder Oligomere sind monofunktionelle Acrylate und Methacrylate, wie Polyethylenglykolmono(meth)acrylat, Polypropylenglykolmono(meth)acrylat und Phenoxyethylmono(meth)acrylat; solche, die durch Zugabe von Ethylenoxid oder Propylenoxid zu einer mehrwertigen Alkohol, wie Glycerin oder Trimethylethanol, und anschließende Umwandlung des Addukts in (Meth)acrylate, Polyethylenglykoldi(meth)acrylat, Polypropylenglykoldi(meth)acrylat, Trimethylethanoltri(meth)acrylat, Neopentylglykoldi(meth)acrylat, Pentaerythrittri(meth)acrylat, Pentaerythrittetra(meth)acrylat, Dipentaerythrithexa(meth)acrylat, Hexandioldi(meth)acrylat, Tri(acryloyloxyethyl)isocyanat, Urethan(meth)acrylate, erhalten wurden, wie die in der JP-OS 51-37193 und den JP-PS 48-41708 und 50-6034 offenbart; Polyester(meth)acrylate, wie in der JP-OS 48-64183 und den JP-PS 49-43191 und 52-30490 offenbart; und polyfunktionelle (Meth)acrylate, wie Epoxy(meth)acrylat, erhalten durch Umsetzung eines Epoxyharzes mit (Meth)acrylsäure. Zusätzlich können die in "Nippon Setchaku Kyokai Shi (Bulletin of Japan Adhesion Association)", Vol. 20. Nr. 7, Seiten 300—308 als photohärtbare Monomere und Oligomere offenbarten Verbindungen ebenfalls erfindungsgemäß verwendet werden.

Das Verhältnis (auf Gewichtsbasis) dieser Monomere oder Oligomere zu der Polymerverbindung mit wenigstens einer —SO₂NH-Gruppe liegt vorzugsweise bei 5 : 95 bis 70 : 30, besonders bevorzugt bei 10 : 90 bis 50 : 50.

Die Photopolymerisationsinitiatoren, die erfindungsgemäß verwendet werden können, schließen beispielsweise vicinale Polyketadonylverbindungen, wie in der US-PS 23 67 660 offenbart; α-Carbonylverbindungen, wie in den US-PS 23 67 661 und 23 67 670 offenbart; Acyloinether, wie in der US-PS 24 48 828 offenbart; aromatische Acyloinverbindungen, deren α-Position durch einen Kohlenwasserstoff substituiert ist, wie in der US-PS 27 22 513 offenbart; mehrkernige Chinonverbindungen, wie in den US-PS 30 46 127 und 29 51 758 offenbart; eine Kombination aus einem Triarylimidazoldimer/p-Aminophenylketon, wie in der US-PS 35 49 367 offenbart; Benzothiazolverbindungen, wie in der US-PS 38 70 524 offenbart; Acrydin- und Phenadinverbindungen, wie in der US-PS 37 51 259 offenbart; und Oxadiazolverbindungen, wie in der US-PS 42 12 970 offenbart, ein.

Bevorzugt sind Trihalogenmethyl-s-triazinverbindungen oder Trihalogenmethyloxadiazolverbindungen der folgenden allgemeinen Formel (III) oder (IV):



In den Formeln (III) und (IV) bedeutet R⁸ eine substituierte oder unsubstituierte Aryl- oder Alkenylgruppe; R⁷ bedeutet R⁸, —CY₃ oder eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe, und Y bedeutet ein Chlor- oder Bromatom.

Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formel (III) schließen solche, die in Wakabayashi et al, Bull. Chem. Soc. Jap., 1969, 42, Seite 2924 offenbart sind; und solche, die in der GB-PS 13 88 492 und den DE-PS 27 18 259 und 33 37 024 offenbart sind, ein. Spezifische Beispiele dafür sind

2-Phenyl-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin, 2-(p-Chorphenyl)-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin, 2-(p-Tolyl)-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin, 2-(p-Methoxyphenyl)-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin, 2-(2',4'-Dichlorphenyl)-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin, 2,4,6-Tris(trichlormethyl)-s-triazin, 2-Methyl-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin, 2-n-Nonyl-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin, 2-(α,α,β-Trichlorethyl)-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin, 2-Styryl-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin, 2-(p-Methylstyryl)-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin, 2-(p-Methoxystyryl)-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin,

2-(4-Methoxynaphtho-1-yl)-4,6-bis(trichlormethyl-s-triazin,
 2-(4-Ethoxynaphtho-1-yl)-4,6-bis(trichlormethyl-s-triazin,
 2-(4-(2-Ethoxyethyl)-naphtho-1-yl)-4,6-bis(trichlormethyl-s-triazin,
 2-(4,7-Dimethoxynaphtho-1-yl)-4,6-bis(trichlormethyl-s-triazin,
 2-(Acenaphtho-5-yl)-4,6-bis(trichlormethyl-s-triazin und 2-(4-Styrylphenyl)-4,6-bis(trichlormethyl-s-triazin. 5

Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formel (IV) schließen solche ein, die in den JP-OS 54-74728 (US-PS 4 23 106), 55-77742 (US-PS 42 79 982) und 59-148784 offenbart sind. Insbesondere können beispielsweise 2-Styryl-5-trichlormethyl-1,3,4-oxadiazol, 2-(4-Chlorstyryl)-5-trichlormethyl-1,3,4-oxadiazol, 2-(4-Methylstyryl)-5-trichlormethyl-1,3,4-oxadiazol, 2-(4-Methoxystyryl)-5-trichlormethyl-1,3,4-oxadiazol, 2-(4-Butoxystyryl)-5-trichlormethyl-1,3,4-oxadiazol, 2-(4-Styrylstyryl)-5-trichlormethyl-1,3,4-oxadiazol, 2-Phenyl-5-trichlormethyl-1,3,4-oxadiazol, 2-(4-Methoxyphenyl)-5-trichlormethyl-1,3,4-oxadiazol, 2-(3,4-Dimethoxyphenyl)-5-trichlormethyl-1,3,4-oxadiazol, 2-(4-Styrylphenyl)-5-trichlormethyl-1,3,4-oxadiazol und 2-(1-Naphthyl)-5-trichlormethyl-1,3,4-oxadiazol genannt werden. 10

Die erfindungsgemäße lichtempfindliche Zusammensetzung kann gegebenenfalls Sensibilisierungsmittel umfassen. Beispiele für solche Sensibilisierungsmittel sind aromatische Thiazolverbindungen, wie in der JP-OS 59-28328 (DE-OS 28 51 641) offenbart; Merocyaninfarbstoffe, wie in der JP-OS 54-151024 offenbart; aromatische Thiopyryliumsalze und aromatische Pyryliumsalze, wie in der JP-OS 58-40302 offenbart; als auch Lichtabsorptionsmittel, wie 9-Phenylacrydin, 5-Nitroacenaphthen und Ketochlorine. Es ist erfindungsgemäß ebenfalls wirksam, eine Kombination aus der vorstehenden Verbindung und einem Protonendonator, wie N-Phenylglycin, 2-Mercaptobenzothiazol oder Ethyl-N,N'-diethylaminobenzoat, zu verwenden. 20

In der erfindungsgemäßen lichtempfindlichen Zusammensetzung ist es ausreichend, diese Photopolymerisationsinitiatoren und/oder Sensibilisierungsmittel in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der photopolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Verbindung und der Polymerverbindung mit mindestens einer $-\text{SO}_2\text{NH}-$ Gruppe zu verwenden. Bevorzugte Ergebnisse können durch Begrenzen der Menge auf 0,5 bis 10 Gew.-% erhalten werden. 25

Wenn Diazoniumverbindungen weiterhin diesen lichtempfindlichen Zusammensetzungen zugegeben werden, liegt ihre Menge, die eingearbeitet wird, vorzugsweise bei 1 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt bei 2 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung. 30

(4) Andere Komponenten

Die erfindungsgemäße lichtempfindliche Zusammensetzung kann weiterhin zusätzlich zu der Polymerverbindung mit wenigstens einer $-\text{SO}_2\text{NH}-$ Gruppe bekannte alkalilösliche Polymerverbindungen, wie Phenolformaldehydharz, Cresolformaldehydharz, phenolmodifiziertes Xyloharz, Polyhydroxystyrol, polyhalogeniertes Hydroxystyrol, carboxylgruppenhaltiges Epoxyharz, Polyacetalharz, Acrylharz, Methacrylharz und carboxylgruppenhaltiges Polyurethanharz, umfassen. Diese alkalilöslichen Polymerverbindungen werden in einer Menge von nicht mehr als 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, verwendet. 35

Die erfindungsgemäße lichtempfindliche Zusammensetzung kann weiterhin andere Additive, wie Mittel oder Zusammensetzungen zur Erhaltung eines sichtbaren Bildes sofort nach der bildweisen Belichtung; Farbstoffe oder Pigmente zum Färben der Bilder; Stabilisatoren, oberflächenaktive Mittel. Weichmacher und/oder andere Füllmittel enthalten. 40

Typische Beispiele für Mittel oder Zusammensetzungen, um ein sichtbares Bild sofort nach der bildweisen Belichtung zu ergeben, schließen eine Kombination aus einer lichtempfindlichen Verbindung, die eine Säure während der Belichtung freisetzt, und einem organischen Farbstoff, der ein Salz mit der freigesetzten Säure bilden kann, ein. Spezifische Beispiele dafür sind eine Kombination aus o-Napthochinondiazido-4-sulfonsäurehalogenid und einem salzbildenden organischen Farbstoff, wie in der JP-OS 50-36209 (US-PS 39 69 118) offenbart, und eine Kombination aus einer Trihalogenmethylverbindung und einem salzbildenden organischen Farbstoff, wie in der JP-OS 53-36223 (US-PS 41 60 671) und 54-74728 (US-PS 42 32 106) offenbart. Beispiele für bevorzugte Farbstoffe, einschließlich salzbildender organischer Farbstoffe, schließen öllösliche Farbstoffe und basische Farbstoffe und insbesondere Oil Yellow Nr. 101, Oil Yellow Nr. 130, Oil Pink Nr. 312, Oil Green BG, Oil Blue BOS, Oil Blue Nr. 603, Oil Black BY, Oil Black BS, Oil Black T-505 (erhältlich von Orient Chemical Industries, Ltd.); Victoria-Reinblau, Kristallviolett (CI 42555), Methylviolett (CI 42535), Rhodamin B (CI 45170B), Malachitgrün (CI 42000) und Methyleneblau (CI 52015) ein. 45

Wenn die Diazoniumverbindungen gleichzeitig verwendet werden, können die folgenden Stabilisatoren dafür verwendet werden: Phosphorigesäure, Phosphorsäure, Pyrophosphorigesäure, Oxalsäure, Borsäure, p-Toluolsulfonsäure, Benzolsulfonsäure, p-Hydroxybenzolsulfonsäure, 2-Methoxy-4-hydroxy-5-benzoylbenzolsulfonsäure, Apfelsäure, Weinsäure, Dipicolinsäure, Polyacrylsäure und Copolymere davon, Polyvinylphosphonsäure und Copolymere davon, Polyvinylsulfonsäure und Copolymere davon, 5-Nitronaphthalin-1-phosphonsäure, 4-Chlorphenoxymethylphosphonsäure, Natriumphenylmethylpyrazolonsulfonat, 2-Phosphonobutantricarbonsäure 1,2,4; 1-Phosphonoethantricarbonsäure 1,2,2; und 1-Hydroxyethan-1,1-disulfonsäure. 50

Wenn eine Kombination aus einem polymerisierbaren Monomer und einem Photopolymerisationsinitiator verwendet wird, ist es weiterhin wünschenswert, eine geringe Menge eines Wärmepolymerisationsinhibitors zuzugeben, um eine ungewünschte Wärmepolymerisation des polymerisierbaren Monomers während der Herstellung der lichtempfindlichen Zusammensetzung und ihrer Lagerung zu verhindern. Beispiele für bevorzugte Wärmepolymerisationsinhibitoren sind Hydrochinon, p-Methoxyphenol, Di-t-butyl-p-cresol, Pyrogallol, t-Butylcatechol, Benzochinon, 4,9-Thiobis(3-methyl-6-t-butylphenol), 2,2'-Methylenbis(4-methyl-6-t-butylphenol), 2-mercaptobenzimidazol und Ver(I)salz von N-Nitrosophenylhydroxylamin. 65

Die erfindungsgemäße lichtempfindliche Zusammensetzung kann weiterhin andere Additive, beispielsweise Alkylether zur Verbesserung der Beschichtungseigenschaft, wie Ethylcellulose und Methylcellulose; oberflächenaktive Mittel, wie oberflächenaktive Mittel vom Fluortyp; Weichmacher, um dem erhaltenen Film Flexibilität und Abriebbeständigkeit zu verleihen, wie Tricresylphosphat, Dimethylphthalat, Dibutylphthalat, Trioctylphosphat, Tributylphosphat, Tributylcitrat, Polyethylenglykol und Polypropylenglykol, umfassen. Die Menge dieser Additive kann in Abhängigkeit von der Art der Zusammensetzung und ihrem Zugabezweck variieren, liegt jedoch im allgemeinen bei 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des in der lichtempfindlichen Schicht vorliegenden Feststoffs.

Die erfindungsgemäße lichtempfindliche Zusammensetzung wird in einem Lösungsmittel gelöst, das die vorstehenden Komponenten lösen kann, um sie auf die Oberfläche eines Substrats aufzubringen. Beispiele für diese Lösungsmittel schließen Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Butanol, t-Butanol, Ethylendichlorid, Cyclohexanon, Aceton, Methylethylketon, Ethylenglykol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, 2-Methoxyethylacetat, 1-Methoxy-2-propanol, 1-Methoxy-2-propylacetat, N,N-Dimethylformamid, Tetrahydrofuran, Dioxan, Dimethylsulfoxid, Ethylacetat, Methylacetat und Ethylacetat ein. Diese Lösungsmittel können allein oder in Kombination verwendet werden.

Es ist ebenfalls bevorzugt, gemischte Lösungsmittel, erhalten durch Zugabe zu dem vorstehend genannten Lösungsmittel oder einer Mischung daraus einer geringen Menge von mindestens einem anderen Lösungsmittel, wie Wasser und Toluol, das das Diazoharz oder die Polymerverbindung nicht löst, zu verwenden. Die Konzentration der vorstehenden Lösung liegt bei 1 bis 50 Gew.-% (Feststoffgehalt).

Nach Aufbringen einer solchen lichtempfindlichen Lösung wird die aufgebrachte Schicht geeigneterweise bei einer Temperatur von 50 bis 120°C getrocknet. Das Trocknen kann durchgeführt werden, indem zuerst die Schicht einer vorläufigen Trocknung bei einer ziemlich niedrigen Temperatur und einer anschließenden Trocknung bei einer erhöhten Temperatur ausgesetzt wird. Die aufgebrachte Schicht kann direkt bei erhöhter Temperatur getrocknet werden, wenn das Lösungsmittel und die Konzentration der Beschichtungslösung auf geeignete Weise gewählt werden.

Die aufgebrachte Menge der lichtempfindlichen Lösung variiert in Abhängigkeit von der Anwendung der Zusammensetzung. Sie liegt beispielsweise bei 0,5 bis 3,0 g/m² für eine Zusammensetzung, die zur Bildung von vorsensibilisierten Platten verwendet wird. Wenn die aufgebrachte Menge der Zusammensetzung abnimmt, erhöht sich die Lichtempfindlichkeit der erhaltenen Schicht, die physikalischen Eigenschaften davon werden jedoch erniedrigt.

Beispiele für Substrate, auf die die erfindungsgemäße lichtempfindliche Zusammensetzung aufgebracht wird, schließen Papier, Papier, das mit einer Kunststoffbahn, wie einer Polyethylen-, Polypropylen- oder Polystyrolbahn, laminiert wurde; Metallplatten, wie Aluminium (einschließlich Aluminiumlegierungen), Zink- und Kupferplatten; Kunststofffilme, wie Cellulosediacetat, Cellulosetriacetat, Cellulosepropionat, Celluloseacetat, Celluloseacetatbutyrat, Cellulosebutyrat, Polyethylenterephthalat, Polyethylen, Polystyrol, Polypropylen, Polycarbonat und Polyvinylacetat; und Papier- oder Kunststofffilme, die mit einer Folie der vorstehenden Metalle laminiert wurden oder auf die ein Metall abgeschieden wurde, ein. Unter diesen Trägern ist eine Aluminiumplatte besonders bevorzugt aufgrund ihrer hohen Formstabilität und der niedrigen Kosten. Zusätzlich sind zusammengesetzte Bahnen bzw. Verbundbahnen, die Polyethylenterephthalat umfassen, auf die eine Aluminiumbahn gebunden wird, wie in der JP-PS 48-18327 offenbart, ebenfalls bevorzugt.

Wenn das Substrat eine Metalloberfläche besitzt, insbesondere eine Aluminiumoberfläche, ist es wünschenswert, eine Hydrophilisierungsbehandlung durchzuführen.

Beispiele für solche Hydrophilisierungsbehandlungen schließen ein mechanisches Verfahren als Drahtbürstenkörnung, Bürstenkörnung, worin die Aluminiumoberfläche mit einer Nylonbürste gekörnt wird, während eine Aufschlammung aus Abriebteilchen darübergegossen wird, und eine Mühlenkörnung; eine chemische Körnung, worin HF, AlCl₃ oder HCl als Ätzmittel verwendet wird; eine elektrolytische Körnung, worin Salpetersäure oder Salzsäure als Elektrolyt verwendet wird; und ein kombiniertes Körnen, das aus einer Kombination zusammengesetzt ist, ein. Das Substrat mit einer Aluminiumoberfläche kann vorzugsweise einer Ätzbehandlung mit einer Säure oder einem Alkali und darauffolgend einer Anodisierung durch Leiten eines elektrischen Stroms (Gleichstrom oder Wechselstrom) durch das Aluminiumsubstrat in einem Elektrolyt, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Oxalsäure, Borsäure, Chromsäure, Sulfaminsäure oder Mischungen daraus, zur Bildung eines stark passiven Films auf der Aluminiumoberfläche ausgesetzt werden. Die Aluminiumoberfläche wird durch einen solchen passiven Film per se hydrophil gemacht. Es ist jedoch bevorzugt, sie weiterhin einer Silikatbehandlung (Natriumsilikat oder Kaliumsilikat), wie in den US-PS 27 14 066 und 31 81 461 offenbart; einer Kaliumfluor-zirkonatbehandlung, wie in der US-PS 29 46 638 offenbart; einer Phosphomolybdatbehandlung, wie in der US-PS 32 01 247 offenbart; einer Alkyltitanatbehandlung, wie in der GB-PS 11 08 559 offenbart; einer Polyacrylsäurebehandlung, wie in der DE-OS 10 91 433 offenbart; einer Polyvinylsulfonsäurebehandlung, wie in der DE-PS 11 34 093 und der GB-PS 12 30 447 offenbart; einer Phosphonsäurebehandlung, wie in der JP-PS 44-6409 offenbart; einer Phytinsäurebehandlung, wie in der US-PS 33 07 951 offenbart; einer Behandlung mit einem Salz einer hydrophilen organischen Polymerverbindung und einem zweiwertigen Metall, wie in den JP-OS 58-16893 (DE-OS 31 26 636) und 58-18291 (DE-OS 3 12 56 626) offenbart; einer Anwendung einer Grundierschichtung aus einem wasserlöslichen Polymer mit mindestens einer Sulfonsäuregruppe, wie in der JP-OS 59-101651 (EP-A-1 10 417) offenbart, wobei das letztere ein besonders bevorzugtes Substrat ist, auszusetzen. Weiterhin schließen andere Beispiele für hydrophile Behandlungen ebenfalls eine galvanische Silikatabscheidung ein, wie in der US-PS 36 58 662 offenbart.

Die erfindungsgemäße lichtempfindliche Zusammensetzung, die auf die Oberfläche des Substrats aufgebracht wird, wird bildweise durch eine Originaltransparenz, die Linien- oder Halbtonpunktbilder trägt, belichtet und dann mit einem wäßrigen alkalischen Entwickler entwickelt, um Reliefbilder, die gegenüber dem Original

negativ sind, zu ergeben.

Als Lichtquellen, die bei der Entwicklung verwendet werden, können beispielsweise eine Kohlenbogenlampe, eine Quecksilberlampe, eine Xenonlampe, eine Metallhalogenidlampe, ein Stroboskop, Ultraviolett- und Laserstrahlen genannt werden.

Besonders bevorzugte Entwickler werden in der JP-PS 56-39464, den US-PS 41 86 006 und 45 92 992 und der EP-A-6 70 013 beschrieben.

Die erfindungsgemäße lichtempfindliche Zusammensetzung besitzt ausgezeichnete Beschichtungseigenschaften, wenn sie auf die Oberfläche eines Substrats aufgebracht wird. Sie ist ebenfalls ausgezeichnet in der Entwickelbarkeit mit einem wäßrigen alkalischen Entwickler nach dem Aufbringen, Trocknen und bildweisen Belichten. Sie zeigt eine gute Entwickelbarkeit, wenn sie entweder mit einem wäßrigen alkalischen Entwickler, der ein organisches Lösungsmittel und/oder ein oberflächenaktives Mittel enthält, oder einem wäßrigen alkalischen Entwickler, der im wesentlichen frei von diesen organischen Substanzen ist, entwickelt wird. Weiterhin weisen die erhaltenen Reliefbilder eine gute Abriebbeständigkeit und Adhäsion zu dem Substrat auf. Deshalb kann eine Vielzahl von Drucksachen mit guter Qualität erhalten werden, wenn sie zur Bildung einer lithographischen Druckplatte verwendet wird.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Herstellung 1

In einem 1-l-Dreihalskolben, ausgestattet mit einem Kühler, einem Rührer und einem Tropftrichter, wurden 88,6 g (0,4 Mol) p-Nitrobenzolsulfonylchlorid und 300 ml Aceton eingetragen, und der Kolbeninhalt wurde in einem Eisbad gerührt. 52,3 g (etwa 0,81 Mol) einer wäßrigen Monoethylaminlösung (Amingehalt = 70 Gew.-%) wurde tropfenweise zu der Mischung über 2,5 h durch den Tropftrichter zugegeben. Nach Abschluß der tropfenweisen Zugabe wurde der Kolben aus dem Eisbad entnommen, und die Mischung wurde über 1 h unter Erwärmen auf 60°C in einem Ölbad gerührt. Nach Abschluß der Reaktion wurde die Mischung in 2 l Wasser unter Rühren gegossen, über weitere 30 min gerührt und filtriert. Der erhaltene Feststoff wurde über einige Zeit luftgetrocknet, in 20 ml Aceton aufgelöst und wiederum in 2 l Wasser unter Rühren gegossen. Nach 30minütigem Rühren wurde der erhaltene Feststoff filtriert und getrocknet, um N-Ethyl-p-nitrobenzolsulfonamid als Feststoff zu erhalten. Der Feststoff konnte aus einem Ethanol-Wasser-Lösungsmittel zur Reinigung umkristallisiert werden (Ausbeute = 65,4 g).

Dann wurden 46,0 g (0,2 Mol) N-Ethyl-p-nitrobenzolsulfonamid und 500 ml Ethanol in einem 1-l-Dreihalskolben, ausgestattet mit einem Kühler, einem Rührer und einem Tropftrichter, gegeben und unter Erwärmen auf 50°C gerührt. Zu der erhaltenen Mischung wurden dann 4 g Palladium-Kohlenstoff (5% Palladium), das mit Wasser befeuchtet worden war, gegeben. Weiterhin wurden 30,0 g (0,6 Mol) Hydradinmonohydrat tropfenweise der Mischung über etwa 1 h durch den Tropftrichter zugegeben. Nach Abschluß der tropfenweisen Zugabe wurde die Mischung über 2 h unter Rühren rückflußerwärmt.

Nach der Reaktion wurden die unlöslichen Anteile abfiltriert, das Filtrat wurde ausreichend kondensiert und in 1 l Wasser unter Rühren gegossen. Die Niederschläge wurden filtriert und getrocknet, um festes N-Ethyl-p-aminobenzolsulfonamid zu erhalten. Der Feststoff konnte aus einem Ethanol-Wasser-Lösungsmittel zur Reinigung umkristallisiert werden (Ausbeute = 31 g).

Daraufhin wurden 20,0 g (0,1 Mol) N-Ethyl-p-aminobenzolsulfonamid und 100 ml Pyridin in einen 300-ml-Dreihalskolben, ausgestattet mit einem Kühler, einem Rührer und einem Tropftrichter, eingetragen und in einem Eisbad gerührt. Zu der Mischung wurden tropfenweise 10,5 g (0,1 Mol) Methacrylsäurechlorid über etwa 1 h durch den Tropftrichter gegeben. Dann wurde der Kolben aus dem Eisbad entnommen und in ein Ölbad getaucht, um ihn auf 60°C über 2 h unter Rühren zu erwärmen.

Nach Abschluß der Reaktion wurde die Mischung in 1 l Wasser gegossen, gefolgt von der Zugabe von Salzsäure, um die Mischung anzusäuern, über 30 min gerührt, filtriert, um Feststoff zu gewinnen, und getrocknet, um festes N-(p-Ethylaminosulfonylphenyl)methacrylamid zu erhalten. Dieser Feststoff konnte aus einem Ethanol-Wasser-Lösungsmittel zur Reinigung umkristallisiert werden (Ausbeute = 19 g).

Dann wurden in einem 200-ml-Dreihalskolben, ausgestattet mit einem Kühler und einem Rührer, 15,53 g (0,058 Mol) N-(p-Ethylaminosulfonylphenyl)methacrylamid, 8,33 g (0,064 Mol) 2-Hydroxyethylmethacrylat, 3,40 g (0,064 Mol) Acrylonitril, 1,21 g (0,014 Mol) Methacrylsäure, 0,41 g α , α' -Azobisisobutyronitril und 80 ml N,N-Dimethylformamid gegeben, und die Mischung wurde über 5 h unter Erwärmen auf 64°C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde in 2 l Wasser unter Rühren gegossen, gefolgt von Rühren über weitere 30 min, filtriert und das Produkt getrocknet, um 26 g weißen Feststoff zu erhalten. Das gewichtsdurchschnittliche Molekulargewicht (Standard: Polystyrol) der Polymerverbindung wurde durch Gelpermeationschromatographie bestimmt und betrug 42 000 (nachstehend als "Polymerverbindung (a) der vorliegenden Erfindung" bezeichnet).

Herstellungen 2 bis 7

Nach dem Verfahren gemäß Herstellung 1 wurden die Polymerverbindungen (b) bis (g), die in der nachstehenden Tabelle I angegeben sind, hergestellt. Das gewichtsdurchschnittliche Molekulargewicht dieser Polymerverbindung betrug 15 000 bis 100 000 (Standard: Polystyrol).

Tabelle I

Erfindungs- gemäße Polymer- verbindung	Wiederkehrende Einheiten der Polymerverbindung	Molverhältnis der wiederkehrenden Einheiten
(a)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -(\text{CH}_2-\text{C})- \\ \\ \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array} \quad \begin{array}{c} -(\text{CH}_2-\text{CH})- \\ \\ \text{CN} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -(\text{CH}_2-\text{C})- \\ \\ \text{COOH} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -(\text{CH}_2-\text{C})- \\ \\ \text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	32 : 32 : 7 : 29
(b)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -(\text{CH}_2-\text{C})- \\ \\ \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CN} \end{array} \quad \begin{array}{c} -(\text{CH}_2-\text{CH})- \\ \\ \text{CN} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -(\text{CH}_2-\text{C})- \\ \\ \text{COOH} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -(\text{CH}_2-\text{C})- \\ \\ \text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	40 : 26 : 6 : 28
(c)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -(\text{CH}_2-\text{C})- \\ \\ \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CN} \end{array} \quad \begin{array}{c} -(\text{CH}_2-\text{CH})- \\ \\ \text{CN} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -(\text{CH}_2-\text{C})- \\ \\ \text{CONHSO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -(\text{CH}_2-\text{C})- \\ \\ \text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	32 : 28 : 9 : 31
(d)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -(\text{CH}_2-\text{C})- \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array} \quad \begin{array}{c} -(\text{CH}_2-\text{CH})- \\ \\ \text{CN} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -(\text{CH}_2-\text{C})- \\ \\ \text{COOH} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -(\text{CH}_2-\text{C})- \\ \\ \text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	34 : 35 : 6 : 25
(e)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -(\text{CH}_2-\text{C})- \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array} \quad \begin{array}{c} -(\text{CH}_2-\text{CH})- \\ \\ \text{CN} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -(\text{CH}_2-\text{C})- \\ \\ \text{COOH} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -(\text{CH}_2-\text{C})- \\ \\ \text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	26 : 27 : 8 : 39

Erfindungs- gemäße Polymer- verbindung	Wiederkehrende Einheiten der Polymerverbindung	Molverhältnis der wiederkehrenden Einheiten
(f)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -(\text{CH}_2-\text{C})- \\ \\ \text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -(\text{CH}_2-\text{C})- \\ \\ \text{COOH} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -(\text{CH}_2-\text{C})- \\ \\ \text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	53 : 10 : 37
(g)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -(\text{CH}_2-\text{C})- \\ \\ \text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -(\text{CH}_2-\text{C})- \\ \\ \text{CONHSO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -(\text{CH}_2-\text{C})- \\ \\ \text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	45 : 13 : 42

Beispiele 1 bis 5

Die Oberfläche einer Aluminiumplatte (JIS 1050A) mit einer Dicke von 0,24 mm wurde unter Verwendung einer Nylonbürste und einer wäßrigen Suspension aus 400 mesh Bimsstein gekörnt und anschließend mit Wasser gewaschen. Die Platte wurde in eine 10%ige wäßrige Lösung aus Natriumhydroxid bei 70°C über 60 s getaucht, um die Platte zu ätzen, gefolgt von Waschen mit fließendem Wasser, Neutralisieren und Waschen mit 90%iger Salpetersäurelösung, und anschließend wurde die Platte durch das elektrochemische Körnungsverfahren, das in der JP-OS 53-67507 offenbart ist, mit anderen Worten durch eine elektrolytische Körnung der Platte in einer 1%igen wäßrigen Salpetersäurelösung unter Verwendung eines Wechselstroms, so daß die Elektrizitätsmenge bei der Anodenzeit 160 cb/dm² betrug, gekörnt. Anschließend wurde die Aluminiumplatte in eine 30%ige wäßrige Schwefelsäurelösung bei 55°C über 2 min getaucht, um die Platte zu entschmutzen, und in einer 7%igen wäßrigen Schwefelsäurelösung anodisiert, bis die Dicke des erhaltenen Aluminiumoxidfilms 2,0 g/m² betrug. Daraufhin wurde die Platte in eine 3%ige wäßrige Lösung aus Natriumsilikat (JIS Nr. 3) getaucht, bei 70°C über 1 min gehalten, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Lösungen aus lichtempfindlichen Zusammensetzungen mit den folgenden Zusammensetzungen (als "lichtempfindliche Lösung(en)" bezeichnet), (A)-1 bis (A)-5, wurden auf die Oberfläche der so hergestellten Aluminiumplatte unter Verwendung einer Schleudervorrichtung aufgebracht und bei 80°C über 2 min getrocknet. Die Menge der aufgetragenen Zusammensetzung betrug 2,0 g/m² (nach dem Trocknen).

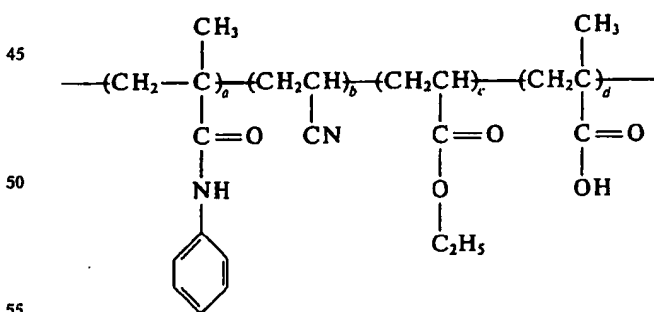
Die Polymerverbindungen der vorliegenden Erfindung, die in den lichtempfindlichen Lösungen (A)-1 bis (A)-5 verwendet wurden, sind in der nachstehenden Tabelle II angegeben.

Lichtempfindliche Lösung (A)-1

Komponente	Menge (g)
4-n-Dodecylbenzolsulfonsäuresalz des Kondensats von 4-Diazodiphenylamin und Formaldehyd	0,5
erfindungsgemäße Polymerverbindung	5,0
öllöslicher Farbstoff (Viktoria-Reinblau BOH)	0,1
Apfelsäure	0,05
FC-430 (fluorhaltiges oberflächenaktives Mittel von U. S. 3M Co., Ltd.)	0,05
2-Methoxyethanol	100

Weiterhin wurde eine lichtempfindliche Lösung (B), worin die folgende Polymerverbindung anstelle der erfindungsgemäßen Polymerverbindung verwendet wurde, hergestellt und auf gleiche Weise auf die Oberfläche der Aluminiumplatte aufgebracht und getrocknet. Die Menge der aufgetragenen Zusammensetzung betrug 2,0 g/m² (nach dem Trocknen).

Die Polymerverbindung (Cf-1), die im Vergleichsbeispiel verwendet wurde, besitzt eine Struktur der folgenden Formel:



In dieser Formel betrug das Molverhältnis a/b/c/d 9/24/58/9. Das gewichtsdurchschnittliche Molekulargewicht davon betrug 55 000 (Standard: Polystyrol).

Die vorsensibilisierten Platten (A)-1 bis (A)-5 und (B), die unter Verwendung der lichtempfindlichen Lösungen (A)-1 bis (A)-5 und (B) erhalten wurden, wurden bildweise mit Licht über 1 min unter Verwendung von PS-Light (erhältlich von Fuji Photo Film Co., Ltd.), in einer Entfernung von 1 m angeordnet, belichtet, in die folgenden Entwickler (S) und (T) bei Raumtemperatur über 1 min getaucht, und dann wurde ihre Oberfläche leicht mit einer absorbierenden Wattierung gerieben.

Entwickler (S)

Komponente	Menge (g)	
Natriumsulfit	5	5
Benzylalkohol	30	
Natriumcarbonat	5	
Natriumisopropylnaphthalinsulfonat	12	
Wasser	1000	10

Entwickler (T)

Komponente	Menge (g)	
Natriumsilikat (Molverhältnis $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ = etwa 1,1)	20	15
Wasser	1000	

Wenn der Entwickler (S), der organische Substanzen enthält, verwendet wurde, wurden alle vorsensibilisierten Platten (A)-1 bis (A)-5 und (B) ohne Verbleiben eines Restfilms auf den unbelichteten Bereichen entwickelt. Wenn dagegen der Entwickler (T), der im wesentlichen frei von organischen Substanzen ist, verwendet wurde, wurden die vorsensibilisierten Platten (A)-1 bis (A)-5 (Beispiele 1 bis 5) auf gleiche Weise entwickelt, ohne daß ein Restfilm auf den unbelichteten Bereichen verblieb, während jedoch ein Restfilm auf der vorsensibilisierten Platte (B) (Vergleichsbeispiel a) beobachtet wurde.

Jede so erhaltene lithographische Druckplatte wurde auf eine GTO-Druckpresse (erhältlich von Heidelberg Co., Ltd.) gegeben, und das Drucken wurde unter Verwendung von holzfreiem Papier und im Handel erhältlicher Farbe durchgeführt, um die mögliche Zahl von Drucksachen für jede lithographische Druckplatte (A)-1 bis (A)-5 oder (B) zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle II zusammengefaßt.

Wie aus den Ergebnissen der Tabelle II ersichtlich ist, ergeben die lithographischen Druckplatten (A)-1 bis (A)-5 (Beispiele 1 bis 5) eine größere Zahl von Drucksachen als die Platte (B), was bedeutet, daß die Druckhaltbarkeit der ersteren ausgezeichnet ist.

Tabelle II

Beispiel	verwendete Polymerverbindung	Zahl der Drucksachen	
1	Polymerverbindung (a)	160 000	40
2	Polymerverbindung (b)	130 000	
3	Polymerverbindung (c)	140 000	
4	Polymerverbindung (d)	150 000	
5	Polymerverbindung (e)	140 000	
Vgl. Bsp. 1	Polymerverbindung (Cf-1)	100 000	45

Beispiele 6 bis 7

Lichtempfindliche Lösungen (C)-1 bis (C)-2 mit den folgenden Zusammensetzungen wurden auf die Oberfläche der in den Beispielen 1 bis 5 erhaltenen Aluminiumplatte mit einer Schleudervorrichtung aufgebracht und bei 80°C über 2 min getrocknet. Die aufgebrachte Menge (nach dem Trocknen) der Zusammensetzungen betrug 2,0 g/m². Die erfindungsgemäßen Polymerverbindungen, die in den lichtempfindlichen Lösungen (C)-1 bis (C)-2 verwendet wurden, sind in Tabelle III angegeben.

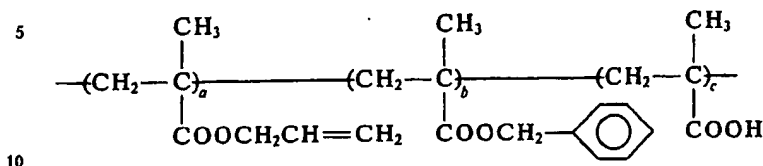
Lichtempfindliche Lösung (C)-1

Komponente	Menge (g)	
erfindungsgemäße Polymerverbindung	5,0	
Trimethylolpropantriacyrat	2,5	60
2-(4-Styrylphenyl)-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin	0,3	
öllöslicher Farbstoff (Viktoria-Reinblau BOH)	0,1	
2-Methoxyethanol	100	

Weiterhin wurde eine lichtempfindliche Lösung (D), worin die folgende Polymerverbindung (Cf-2) anstelle der erfindungsgemäßen Polymerverbindung verwendet wurde, hergestellt und auf die gleiche Weise auf die Oberfläche der Aluminiumplatte aufgebracht und getrocknet. Die Menge der aufgetragenen Zusammensetzung betrug

2,0 g/m² (nach dem Trocknen).

Die in dem Vergleichsbeispiel verwendete Polymerverbindung besitzt eine Struktur der folgenden Formel:



In dieser Formel beträgt das Molverhältnis $a/b/c$ 40/45/15. Das gewichtsdurchschnittliche Molekulargewicht davon betrug 52 000 (Standard: Polystyrol).

Die vorsensibilisierten Platten (C)-1 bis (C)-2 und (D), die unter Verwendung der lichtempfindlichen Lösungen (C)-1 bis (C)-2 und (D) erhalten wurden, wurden über 1 min unter Verwendung von PS-Light (erhältlich von Fuji Photo Film Co., Ltd.), angeordnet in einem Abstand von 1 m, bildweise belichtet, in die vorstehenden Entwickler (S) und (T) bei Raumtemperatur über 1 min eingetaucht, und dann wurde ihre Oberfläche leicht mit einer absorbierenden Wattierung gerieben.

Wenn der Entwickler (S), der organische Substanzen enthält, verwendet wurde, wurden alle vorsensibilisierten Platten (C)-1 bis (C)-2 und (D) entwickelt, ohne daß ein Restfilm auf den unbelichteten Bereichen verblieb. Wenn andererseits der Entwickler (T), der im wesentlichen frei von organischen Substanzen ist, verwendet wurde, wurden die vorsensibilisierten Platten (C)-1 bis (C)-2 Beispiele 6 bis 7) auf gleiche Weise entwickelt, ohne daß ein Restfilm auf den unbelichteten Bereichen verblieb; es wurde jedoch ein Restfilm auf der vorsensibilisierten Platte (D) (Vergleichsbeispiel 2) beobachtet.

Jede so erhaltene lithographische Druckplatte wurde auf eine GTO-Druckpresse (erhältlich von Heidelberg Co., Ltd.) gegeben, und das Drucken wurde unter Verwendung von holzfreiem Papier und im Handel erhältlicher Farbe durchgeführt, um die mögliche Zahl von Drucksachen für jede lithographische Druckplatte (C)-1 bis (C)-2 oder (D) zu bestimmen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle III zusammengefaßt.

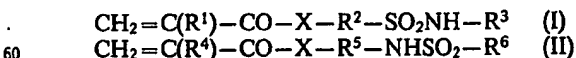
Wie aus den Ergebnissen der Tabelle III ersichtlich ist, ergeben die lithographischen Druckplatten (C)-1 bis (C)-2 (Beispiele 6 bis 7) eine größere Zahl von Drucksachen als die Platte (D), was bedeutet, daß die Druckhaltbarkeit der ersteren ausgezeichnet ist.

Tabelle III

Beispiel	verwendete Polymerverbindung	Zahl der Drucksachen
6	Polymerverbindung (f)	240 000
7	Polymerverbindung (g)	230 000
Vgl. Bsp. 2	Polymerverbindung (Cf-2)	200 000

Patentansprüche

1. Lichtempfindliche Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß sie wenigstens eine wasserunlösliche, jedoch in wäßrigem alkalischem Wasser lösliche Polymerverbindung mit $-\text{SO}_2\text{NH}$ -Gruppen und wenigstens eine negativ arbeitende lichtempfindliche Verbindung umfaßt.
2. Lichtempfindliche Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerverbindung $-\text{SO}_2\text{NH}$ -Gruppen in ihrer Seitenkette enthält.
3. Lichtempfindliche Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerverbindung mit $-\text{SO}_2\text{NH}$ -Gruppen ein Polymer ist, das durch Polymerisieren von Verbindungen mit niedrigem Molekulargewicht, die in dem Molekül wenigstens eine $-\text{SO}_2\text{NH}$ -Gruppe und wenigstens eine polymerisierbare ungesättigte Bindung enthalten, erhalten worden ist.
4. Lichtempfindliche Zusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung mit niedrigem Molekulargewicht aus der Gruppe, bestehend aus Verbindungen der folgenden allgemeinen Formel (I) oder (II)



gewählt wird, worin R^1 und R^4 jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeuten, R^2 und R^5 jeweils eine Alkylengruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkylengruppe, eine Arylengruppe oder eine Aralkylengruppe, die substituiert sein können, bedeutet und R^3 und R^6 jeweils eine Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkylgruppe, eine Arylgruppe oder eine Aralkylgruppe, die substituiert sein können, bedeuten.

5. Lichtempfindliche Zusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung mit niedrigem Molekulargewicht aus Verbindungen der Formeln (I) und (II) gewählt wird, worin R^2 und R^5

jeweils eine Alkylengruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkylengruppe oder eine Phenyl- oder Naphthylengruppe, die substituiert sein können, bedeuten, und R^3 und R^6 jeweils eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkylgruppe oder eine Phenyl- oder Naphthylgruppe, die substituiert sein können, bedeuten.

6. Lichtempfindliche Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerverbindung mit $-\text{SO}_2\text{NH}-$ Gruppen aus Copolymeren einer Verbindung mit niedrigem Molekulargewicht mit wenigstens einer $-\text{SO}_2\text{NH}-$ Gruppe und wenigstens einer polymerisierbaren, ungesättigten Bindung und wenigstens einer Verbindung mit niedrigem Molekulargewicht mit wenigstens einer polymerisierbaren ungesättigten Verbindung und frei von einer $-\text{SO}_2\text{NH}-$ Gruppe gewählt wird. 5
7. Lichtempfindliche Zusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung mit niedrigem Molekulargewicht mit wenigstens einer polymerisierbaren ungesättigten Bindung und frei von einer $-\text{SO}_2\text{NH}-$ Gruppe aus der Gruppe, bestehend aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylaten, Acrylamiden, Methacrylaten, Methacrylamiden, Allylverbindungen, Vinylethern, Vinylestern, Styrolen und Crotonaten, gewählt wird. 10
8. Lichtempfindliche Zusammensetzung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung mit niedrigem Molekulargewicht mit wenigstens einer polymerisierbaren ungesättigten Verbindung und frei von einer $-\text{SO}_2\text{NH}-$ Gruppe aus der Gruppe, bestehend aus Methacrylaten, Acrylaten, Methacrylamiden, Acrylamiden, Acrylonitril, Methacrylonitril, Methacrylsäure und Acrylsäure, gewählt wird. 15
9. Lichtempfindliche Zusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymer ein Blockcopolymer, ein zufallsverteiltes Copolymer oder ein Pfropfcopolymer ist. 20
10. Lichtempfindliche Zusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge der wiederkehrenden Einheiten, abgeleitet aus der Verbindung mit niedrigem Molekulargewicht mit einer $-\text{SO}_2\text{NH}-$ Gruppe, nicht weniger als 5 Mol-%, bezogen auf die gesamten wiederkehrenden Einheiten des Bopolymers, beträgt.
11. Lichtempfindliche Zusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge der wiederkehrenden Einheiten, abgeleitet aus der Verbindung mit niedrigem Molekulargewicht mit $-\text{SO}_2\text{NH}-$ Gruppen, im Bereich von 10 bis 90 Mol-%, bezogen auf die gesamten wiederkehrenden Einheiten des Copolymers, liegt. 25
12. Lichtempfindliche Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das gewichtsdurchschnittliche Molekulargewicht der Polymerverbindung nicht weniger als 2000 beträgt. 30
13. Lichtempfindliche Zusammensetzung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das gewichtsdurchschnittliche Molekulargewicht der Polymerverbindung bei 5000 bis 300 000 liegt.
14. Lichtempfindliche Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge der Polymerverbindung in der Zusammensetzung im Bereich von etwa 5 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, liegt. 35
15. Lichtempfindliche Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge der Polymerverbindung in der Zusammensetzung im Bereich von etwa 10 bis 85 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, liegt.
16. Lichtempfindliche Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die lichtempfindliche Verbindung aus der Gruppe, bestehend aus (i) negativ arbeitenden Diazoniumverbindungen; (ii) einer Kombination aus einem polymerisierbaren Monomer und einem Photopolymerisationsinitiator; und (iii) einer Kombination aus einer negativ arbeitenden Diazoniumverbindung, einem polymerisierbaren Monomer und einem Photopolymerisationsinitiator, gewählt wird. 40
17. Lichtempfindliche Zusammensetzung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß das polymerisierbare Monomer aus Monomeren oder Oligomeren mit wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe, einem Siedepunkt von nicht mehr als 100°C bei üblichem Druck und einem Molekulargewicht von nicht mehr als 10 000 gewählt wird. 45
18. Lichtempfindliche Zusammensetzung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis des Monomers oder Oligomers zu der Polymerverbindung mit $-\text{SO}_2\text{NH}-$ Gruppen im Bereich von 5 : 95 bis 70 : 30 liegt. 50
19. Lichtempfindliche Zusammensetzung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis des Monomers oder Oligomers zu der Polymerverbindung mit $-\text{SO}_2\text{NH}-$ Gruppen im Bereich von 10 : 90 bis 50 : 50 liegt. 55

55

60

65

- Leerseite -